

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08L 25/12

(11) 공개번호 특2001-0107434
(43) 공개일자 2001년12월07일

(21) 출원번호 10-2000-0028997
(22) 출원일자 2000년05월29일

(71) 출원인 제일모직주식회사
안복현
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 안성희
서울특별시강동구길1동405-10
장복남
서울특별시강남구수서동신동아아파트703동803호
양재호
경기도군포시산본동1146솔거아파트721-2303
홍상현
경기도안양시만안구안양6동518-52
장영길
서울특별시동작구사당3동160-3

(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 없음

(54) 열가소성 수지 조성물

요약

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 고무변성 스티렌계 수지 40~95 중량부, (B) 폴리페닐렌에테르계 수지 5~60 중량부, (C) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 아크릴로니트릴 함량이 5~18 중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 2~30 중량부, (D) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지 5~50 중량부, (E) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 인산에스테르 화합물 5~30 중량부, 및 (F) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 포스포네이트계 화합물 0.01~20 중량부로 이루어진다.

색인어

열가소성 수지 조성물, 고무변성 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리스티렌 수지, 포스포네이트계 난연제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 고무변성 스티렌계 수지와 폴리페닐렌 에테르 수지의 블렌드에 상용화제로서 스티렌계 공중합체를 사용하고 난연제로서 인산에스테르 화합물을 적용한 수지 조성물에 포스포네이트계 화합물을 첨가하여 RIB 강도, 외관 및 열안정성을 향상시킨 수지 조성물에 관한 것이다.

발명의 배경

고무변성 스티렌계 수지는 가공성이 양호하고 물성, 특히 충격강도가 매우 우수하며 외관이 양호하기 때문에 전기제품, 사무기기 등의 여러 가지 용도로 많이 적용되어 왔다. 그러나 고무변성 스티렌계 수지는 연소성이 있기 때문에 개인용 컴퓨터 또는 팩스 등과 같이 열을 발산하는 제품에 적용되는 경우에는 난연성이 보장되어야 한다.

가장 많이 적용되고 있는 공지된 난연화 방법은 고무변성 스티렌계 수지에 할로젠계 화합물과 안티몬계 화합물을 함께 적용하여 난연물성을 부여하는 것이다. 할로젠계 화합물로는 폴리브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 브롬 치환된 에폭시 화합물, 및 염소화 폴리에틸렌 등이 주로 이용되고 있다. 안티몬계 화합물로는 삼산화 안티몬과 오산화 안티몬이 주로 사용된다.

할로젠과 안티몬 화합물을 함께 적용하여 난연성을 부여하는 방법은 난연성 확보가 용이하고 물성저하도 거의 발생하지 않는 장점이 있지만, 가공시 발생되는 할로젠화 수소 가스로 인해 금형에 손상을 줄 수가 있을 뿐만 아니라 연소시에 이와 같은 가스의 발생이 인체에 치명적인 영향을 미칠 가능성이 높다. 특히 할로젠계 난연제의 주를 이루는 폴리브로모 디페닐에테르는 연소시에 다이옥신이나 퓨란과 같은 매우 유독한 가스를 발생할 가능성이 높기 때문에 할로젠계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모아지고 있다.

할로젠을 함유하지 않는 난연제로서 인 또는 질소와 같은 화합물을 첨가하여 수지조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되고 있으나, 인화합물 단독으로는 고무변성 스티렌계 수지의 내열성을 저하시키고 난연성이 부족하다는 단점이 있으므로 그 적용이 제한되고 있다.

일반적으로 고무변성 스티렌 수지, 특히 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지는 연소시 거의 모든 부분이 분해 및 기화되어 차르(char) 잔량이 거의 없기 때문에 고체상에서의 난연 효과를 기대하기 어렵다(Journal of Applied Polymer Science, 1998, vol 68, p 1067). 따라서 차르 형성제를 추가로 첨가하여 차르가 원활히 생성될 수 있도록 하여야 높은 난연도를 얻을 수 있다. 차르 형성제는 연소시 고무 분자의 표면에 3차원적인 탄소사슬 결합을 이룸으로써 효과적으로 차르를 형성하여 외부로부터 산소의 진입을 차단하고 내부로부터는 연료(fuel)의 방출을 막는 역할을 한다.

일본특허공개 평7-48491호는 고무질 중합체와 방향족 비닐계 단량체의 열가소성 공중합체 수지에 인산에스테르를 난연제로 적용하고 차르 형성제로서 노볼락 형태의 페놀수지를 첨가한 열가소성 난연 수지를 개시하고 있다. 그러나 페놀수지는 스티렌계 수지의 내열성을 저하시킬 뿐 아니라 차르 형성 능력이 부족하여 원하는 난연도를 얻기 위해서는 상대

적으로 많은 양의 인산 에스테르와 노블락 수지가 첨가되어야 하기 때문에 내열도와 충격 강도 등의 기계적 강도가 더욱 저하되는 단점을 갖고 있다.

본 발명자들은 이미 기존의 난연성 열가소성 수지의 문제점들을 해결하고자 고무변성 스티렌계 수지에 폴리페닐렌에테르 수지를 블렌드하여 기초수지로 사용하고 아크릴로니트릴의 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 상용화제로 사용하고, 방향족 인산에스테르 화합물을 난연제로 적용하여 수지 조성물의 기계적 물성저하를 방지하고 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 개발하여, 특허출원 제99-28442호, 제99-28443호 및 제99-28444호(모두 1999. 7. 14 출원)로 출원한 바 있으며, 여기에 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가함으로써 열안정성이 우수하고 유동성을 향상시킨 수지 조성물에 대해서도 이미 특허출원 제99-57030호(1999. 12. 13 출원)로 출원한 바 있다.

그러나 난연성 수지 조성물의 경우 기존의 고무변성 스티렌계 수지와는 다르게 난연성을 위하여 첨가한 인산에스테르계 화합물을 포함하고 있으며, 이러한 수지 조성물이 사출 또는 압출공정에 사용되는 경우 난연제의 첨가로 인한 수지의 흐름 균형의 문제로 인하여 제조된 물품들의 RIB 강도가 저하되고 외관이 저하되는 문제가 발생한다.

이에 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하기 위하여 포스포네이트계 난연제를 추가하거나, 또는 단독으로 사용하여 RIB 강도, 외관 및 열안정성을 개선한 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 기계적 물성, 열안정성 및 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 포스포네이트계 난연제를 첨가하여 RIB 강도, 외관 및 열안정성이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가하여 열안정성과 난연성이 우수하고 유동성이 향상된 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 아크릴로니트릴 함량을 조절한 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 일종의 상용화제로 사용함으로써 고무변성 스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르계 수지에 상용성을 부여한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

발명의 요약

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 고무변성 스티렌계 수지 40~95 중량부, (B) 폴리페닐렌에테르계 수지 5~60 중량부, (C) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 아크릴로니트릴 함량이 5~18 중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 2~30 중량부, (D) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지 5~50 중량부, (E) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 인산에스테르 화합물 5~30 중량부, 및 (F) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 포스포네이트계 화합물 0.01~20 중량부로 이루어진다.

이하 본 발명의 수지 조성물의 각 성분들에 대하여 구체적으로 살펴본다.

(A) 고무변성 스티렌계 수지(ABS 수지)

고무변성 스티렌계 수지는 방향족 비닐계 중합체로부터 이루어진 매트릭스(연속상)중에 고무상 중합체가 입자형태로 분산되어 존재하는 중합체를 말하는 것으로서 고무상 중합체의 존재하에 방향족 비닐 단량체 및 이것과 공중합 가능한 비닐계 단량체를 첨가하여 중합하여 제조된다.

이와 같은 고무변성 스티렌계 수지는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합과 같은 공지된 중합방법에 의하여 제조가 가능하며, 통상 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지와 스티렌 함유 공중합체 수지를 혼합압출하여 생산한다. 괴상중합의 경우는 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지와 스티렌 함유 공중합체 수지를 별도로 제조하지 않고 1단계 반응공정만으로 고무변성 스티렌계 수지를 제조하지만 어느 경우에도 최종 고무변성 스티렌계 수지 성분 중에서 고무함량은 기초수지 전체에 대하여 5~30 중량의 것이 적합하다.

이와 같은 수지의 예로는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS), 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES) 등이 있다.

위 수지는 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지 단독 또는 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지와 스티렌 함유 공중합체 수지를 함께 적용할 수 있으며 각각의 상용성을 고려하여 배합하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 (a_1) 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지 20~100 중량 및 (a_2) 스티렌 함유 공중합체 수지 0~80 중량로 혼합되어 사용된다.

(a_1) 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지

상기 그래프트 공중합체 수지에 이용되는 고무의 예로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔) 및 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔)등의 디엔계 고무; 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화 고무; 이소프렌 고무, 클로로프렌 고무 및 폴리 아크릴산부틸 등의 아크릴계 고무; 및 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 삼원공중합체(EPDM)등이 있으며, 특히 디엔계 고무가 바람직하고, 그리고 더욱 바람직하기로는 부타디엔계 고무가 적합하다.

상기 그래프트 중합가능한 단량체 혼합물 중 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 등이 사용될 수 있으며, 이 중 스티렌이 가장 바람직하며 여기에 상기의 방향족 비닐계 단량체에 공중합 가능한 단량체를 1종 이상 도입하여 적용한다. 도입 가능한 단량체로는 아크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계 화합물과 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴계 화합물이 바람직하다.

상기와 같은 그래프트 공중합체 수지 중 고무는 10~60 중량을 차지하며, 상기 고무에 그래프트되는 단량체의 성분은 스티렌과 같은 방향족 비닐계 단량체는 50~82 중량로, 그리고 시안화 비닐계 또는 불포화 니트릴계 단량체는 18~50 중량로 첨가되어 그래프트 공중합된다.

또한 선택적으로 가공성, 내열성과 같은 특성을 부여하기 위해 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등의 단량체를 부가하여 그래프트 중합할 수도 있다. 첨가되는 양은 그래프트 수지 전체에 대해 40 중량이하이다.

상기 스티렌 함유 그래프트 공중합체의 제조시에 충격강도 및 외관을 고려하여 고무입자의 평균 크기는 0.1~4 μm 의 범위가 적합하다.

(a_2) 스티렌 함유 공중합체 수지

스티렌 함유 공중합체 수지는 상기의 조성으로 제조된 그래프트 공중합체 수지의 성분 중 고무를 제외한 단량체 비율과 상용성에 따라 제조되며 그 성분은 다음과 같다. 상기 스티렌 함유 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체와 이와 공중합 가능한 단량체를 하나 이상 도입하여 공중합시킨 수지이다.

공중합되는 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌등이 첨가될 수 있으며 이중 스티렌이 가장 바람직하고 공중합체 수지 전체의 성분 중 방향족 비닐계 단량체의 중량비는 50~82 중량에 해당한다. 여기에 상기의 방향족 비닐계 단량체에 공중합 가능한 단량체를 1종 이상 도입하여 적용한다. 도입가능한 단량체로는 아크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계와 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴계 화합물이 바람직하며 공중합체 전체의 성분 중 18~50 중량%가 도입된다. 또한 선택적으로 여기에 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등의 단량체를 40 중량이하로 부가하여 공중합할 수도 있다.

본 발명에서의 고무변성 스티렌계 수지(A)는 고무성분을 제외하고 아크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계 화합물 함량이 18~50 중량인 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(a_1) 20~100 중량 및 아크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계 화합물 함량이 18~50 중량인 스티렌 함유 공중합체 수지(a_2) 0~80 중량로 이루어진다.

상기 고무변성 스티렌계 수지(A)는 하기 설명되는 폴리페닐렌에테르계 수지(B)와 함께 기초수지를 이루며, 기초수지 중에서 고무변성 스티렌계 수지(A)는 40~95 중량부를 구성하고, 폴리페닐렌에테르 수지(B)는 5~60 중량부를 구성한다.

(B) 폴리페닐렌 에테르계 수지

상기 폴리페닐렌 에테르계 수지는 고무강화 스티렌계 수지 자체로는 난연성이 부족하고 강성 및 내열성이 저하하기 때문에 첨가되어 기초수지로 사용된다. 이러한 화합물로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리에틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다. 바람직하기로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용되며, 더욱 바람직하기로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용된다.

폴리페닐렌 에테르의 중합도는 특별히 제한되지는 않지만 수지 조성물의 열안정성이나 작업성을 고려하여 25℃에서의 클로로포름 용매에서 측정된 고유점도가 0.2~0.8인 것이 바람직하다.

(C) 아크릴로니트릴 함량이 5~18 중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지

상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지는 기초수지로 사용되는 고무변성 스티렌계 수지(A)와 폴리페닐렌에테르계 수지(B)와의 상용성을 개선하기 위해 첨가되는 고분자이다. 본 발명에서 사용되는 (C) 성분 중 고무부분을 제외한 스티렌의 함량은 82~95 중량이며 아크릴로니트릴의 함량은 5~18 중량이다. 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 중합방법은 유화, 현탁, 괴상중합 등을 적용하여 제조될 수 있으며, 적합한 중량평균 분자량의 범위는 50,000~200,000이 적합하다.

상기 스티렌-아크릴로니트릴에 추가로 공중합 가능한 단량체로는 메타크릴레이트 또는 페닐말레이미드 등이 있으며 또한 내열성의 향상을 위해 스티렌은 α -메틸스티렌 등으로 대체가 가능하다.

상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 첨가량은 고무변성 스티렌계 수지(A)와 폴리페닐렌에테르계 수지의 블렌드의 상용성을 개선하기 위해 첨가되는 것으로서 기초수지 (A)+(B) 100 중량부 대하여 2~30 중량부의 범위에서 적용될 수 있다.

상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 첨가되지 않은 경우에는 고무변성 스티렌계 수지와 폴리페닐렌 에테르수지의 블렌드의 상용성을 개선하지 못하기 때문에 기계적 강도가 급격히 저하되어 실제 제품적용이 곤란하다.

(D) 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지

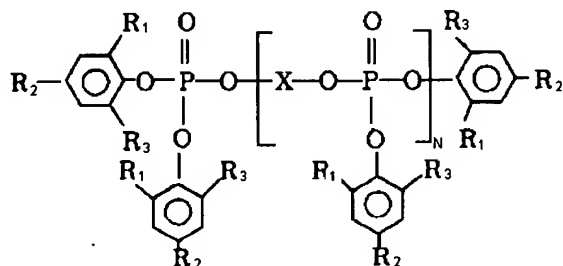
폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지(D)는 통상의 피상중합, 현탁중합, 유화중합 또는 이들의 혼합방법을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 수지는 부타디엔형 고무류, 이소프렌형 고무류, 부타디엔과 스티렌의 공중합체류 또는 알킬아크릴레이트 고무류 등에서 선택된 고무 0~20 중량부에 대하여 스티렌, 핵치환스티렌 및 α -알킬스티렌 중에서 선택된 1종 이상의 단량체를 80~100 중량부로 투입하고, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드등의 존재하에서 또는 개시제 없이 열중합하여 상기 수지를 제조할 수 있다. 상기 수지(D)는 고무함량이 없는 폴리스티렌 수지와 고무강화 폴리스티렌 수지를 각각 단독 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지(D)는 기초수지 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 5~50 중량부가 적용될 수 있다.

(E) 인산에스테르계 화합물

본 발명에서 사용될 수 있는 인산에스테르는 하기 구조식(1)을 갖는 화합물이다:

(구조식 1)



상기 구조식(1)에서 R_1 , R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 수소 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이고, X는 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이고, 그리고 N의 값의 범위는 0~4임.

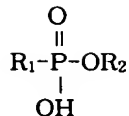
상기 구조식(1)에 해당되는 화합물은 N이 0인 경우에는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, N이 1인 경우에는 레소시놀비스(디페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 히드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 히드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있다. 또한 상기 인산에스테르 화합물(E)은 각각 독립적으로 또는 혼합물로 적용이 가능하다.

상기 인산 에스테르 화합물(E)은 기초수지 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 5~30 중량부를 구성한다.

(F) 포스포네이트계 화합물

본 발명에 사용될 수 있는 포스포네이트계 화합물은 하기 구조식(2)을 갖는다:

(구조식 2)



상기 구조식(2)에서 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₄ ~ C₁₂의 알킬기 또는 아릴기이며, C₈H₁₉가 그 대표적인 화합물임.

상기 포스포네이트계 화합물(F)은 기초수지(A)+(B) 100 중량부에 대하여 0.01~20 중량부로 사용된다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조 방법에 있어서 각각의 용도에 따라 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 및 또는 염료가 부가될 수 있다. 부가되는 상기 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 세라믹, 황산염 등이 있으며, 이들은 본 발명의 기초수지(A)+(B) 100 중량부에 대하여 50 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

하기의 실시예 및 비교실시예의 수지조성물에 사용된 (A) 고무변성 스티렌계 수지, (B) 폴리페닐렌에테르계 수지, (C) 아크릴로니트릴 함량이 5~18 중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, (D) 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지, (E) 인산에스테르계 화합물, 및 (F) 포스포네이트계 화합물의 제조 및 사양은 다음과 같다.

(A) 고무변성 스티렌계 수지

고무변성 스티렌계 수지는 하기에서 제조된 스티렌-아크릴로니트릴 함유 그래프트 공중합체 수지(a₁)와 스티렌-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지(a₂)를 하기 표 1과 같은 함량으로 혼합하여 제조되었다.

(a₁) 스티렌-아크릴로니트릴 함유 그래프트 공중합체 수지

50 중량부(고형분 기준)의 부타디엔 고무 라텍스에 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부 및 탈이온수 150 중량부를 첨가하고, 전체 고형분에 대하여 올레인산칼륨 1.0 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부, 포도당 0.4 중량부, 황산철 수화물 0.01 중량부, 및 소듐피로포스페이트나트륨염 0.3 중량부를 투입하고 5시간 동안 75℃를 유지하고 반응을 완료하여 그래프트 ABS 라텍스를 제조하고, 수지의 고형분에 대해 황산을 0.4 중량부로 투입하고 응고시켜 스티렌-아크릴로니트릴 함유 그래프트 공중합체 수지(g-ABS) 분말을 제조하였다.

(a₂) 스티렌-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지(AN함량 25)

75 중량부의 스티렌 및 25 중량부의 아크릴로니트릴에 탈이온수 120 중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.15 중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4 중량부 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부를 투입하고, 실온에서 80℃까지 90분 동안 승온시킨 후 이 온도에서 180 분 동안 유지하여 아크릴로니트릴 함량이 25 중량인 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이를 수세, 탈수, 건조하여 SAN 분말을 제조하였다. 합성된 스티렌-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지의 중량 평균 분

자량은 160,000~200,000정도였다.

(B) 폴리페닐렌에테르계 수지(PPE 수지)

일본 아사히 카세이사의 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르[상품명 P-402]를 사용하였으며, 입자의 크기는 수 μm 의 평균 입경을 갖는 분말 형태였다.

(C) 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(AN 함량 13SAN)

스티렌을 87 중량부 아크릴로니트릴을 13 중량부로 하고 탈이온수 120 중량부와 아조비스이소부티로니트릴 0.1 중량부와 1,1'-디(터셔리부틸퍼옥시)-3,3',5-트리메틸시클로헥산 0.2 중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2부를 투입하고 실온에서 80 °C까지 90 분 동안 승온시킨 후 이 온도에서 150 분 동안 유지하고 다시 95 °C까지 승온하고 120 분 동안 유지하여 아크릴로니트릴 함량이 13 인 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이를 수세, 탈수, 건조하여 SAN 분말을 준비한다. 합성된 스티렌-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지의 중량 평균 분자량은 100,000~140,000 정도였다.

(D) 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지

(d₁) 폴리스티렌 (GPPS)

제일모직(주)의 GPPS[상품명 HF-2680]를 사용하였다.

(d₂) 고무강화 스티렌계 수지 (HIPS)

제일모직(주)의 고무강화 스티렌계 수지[상품명 HG-1760S]를 사용하였다.

(E) 인산에스테르계 화합물

융점이 48°C인 트리페닐포스페이트를 사용하였다.

(F) 포스포네이트계 화합물

상온에서 액상인 물질인 디옥틸포스포네이트를 사용하였다.

상기 각 성분들을 하기 표 1에 기재된 조성으로 실시예 1~3 및 비교실시예 1의 수지 조성물을 제조하였다.

[표 1]

항 목			비교실시에 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3
성분 (중량부)	(A)	(a ₁)	38	38	38	38
		(a ₂)	24	24	24	24
	(B)		38	38	38	38
	(C)		10	10	10	10
	(D)	(d ₁)	20	20	-	10
		(d ₂)	-	-	20	10
	(E)		17	11	11	11
	(F)		-	6	6	6

상기 실시예 1~3 및 비교실시에 1의 수지 조성물을 상기 표 1에 기재된 함량으로 투입하여 통상의 이축압출기에서 200~280 °C의 범위에서 압출하여 펠렛상으로 제조하였다.

제조된 펠렛을 80 °C에서 3 시간 동안 건조시킨 후 6 Oz 사출기에서 성형온도 220~280 °C, 금형온도 40~80 °C의 조건으로 사출하여 물성 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 ASTM D-256에 의거하여 아이조드 충격강도(1/8" 노치, kgf·cm/cm)가 측정되었으며, ASTM D-1525에 의거하여 1 kg의 하중에서 비켓연화온도가 측정되었고, ASTM D-1238에 의거하여 220°C, 10 kg에서 용융 유동 지수(g/10min)가 측정되었고, 그리고 UL 94 VB 난연규정에 따라 난연성이 측정되었다. RIB 강도는 상기의 방법으로 건조된 펠렛을 10 Oz 사출기에서 성형온도 220~280 °C, 금형온도 40~80 °C의 조건으로, 금형 게이트로부터 20mm 지난 곳에 1mm의 두께의 25mm의 RIB가 부착된 120mm×180mm×3mm 크기의 판상 시편을 제조하여 측정하였다. 외관은 850 ton의 사출기에서 성형온도 210~270 °C, 금형온도 50~80 °C로 15 inch 크기의 모니터 후면을 사출하여 흐름자국 및 흑줄이 발생하여 정상적으로 사용하지 못하는 불량품의 발생을 표시하였다. 또한, 열안정성은 10 Oz 사출기에서 성형온도 210~270 °C, 금형온도 40~80 °C에서 30 분 동안 체류시킨 후 사출한 100mm×130mm×3mm 크기의 성형품의 이색도를 각 펠렛의 표준 색도와와의 차로 표시하였다. 이러한 물성 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

항 목		비교실시에 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3
물성	Izod 충격강도 (1/8" 노치, kgf·cm/cm) (ASTM D-256)	28	30	29	28
	VST (ASTM D-1525)	96	95	96	94
	용융 유동 지수(g/10min) (ASTM D-1238)	35	34	36	36
	난연도 (1/10", UL 94 VB)	V-1	V-1	V-1	V-1
	RIB 강도	33	48	44	46
	외관()	3	1.6	1.2	1.5
	열안정성(Δ E)	3.7	1.5	2.0	1.7

비교실시에 1은 폴리스티렌 수지(d₁)를 적용하였고 포스포네이트계 화합물(F)을 적용하지 않았으며, 포스포네이트계 화합물(F)이 모두 첨가된 실시예 1~3 중 실시예 1에서는 폴리스티렌 수지(d₁)를 적용하였으며, 실시예 2에서는 고무강화 폴리스티렌 수지(d₂)를 적용하였으며, 실시예 3에는 폴리스티렌 수지와 고무강화 폴리스티렌 수지를 함께 혼용하여 적용하였다.

상기 표 2의 물성 측정 결과를 살펴보면, 포스포네이트계 화합물(F)을 적용하지 않은 비교실시에 1에 비하여, 상기 화합물이 적용된 실시예 1~3에서 RIB 강도 및 외관이 현저하게 개선됨을 알 수 있으며, 열안정성 또한 우수한 결과를 나타내고 있다. 특히 폴리스티렌(d₁)이 적용된 실시예 1의 경우는 열안정성이 양호하였으며, 고무강화 폴리스티렌 수지(d₂)를 적용한 실시예 2의 경우는 외관이 더 개선되었음을 알 수 있었다. 상기 폴리스티렌 및 고무강화 폴리스티렌 수지를 함께 적용한 실시예 3의 경우 또한 RIB 강도, 외관 및 열안정성이 모두 양호하였다. 상기 표 2의 비교실시에 1의 물성 측정 결과에서 알 수 있듯이 포스포네이트계 화합물을 적용하지 않은 경우 RIB강도, 외관 및 열안정성이 현저히 낮음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 고무변성 스티렌계 수지 및 폴리페닐렌에테르계 수지에 아크릴로니트릴의 함량이 5~18 중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 첨가하여 상용성을 개선하고, 여기에 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가하고, 인산에스테르계 화합물을 적용하여 난연성을 향상시키며, 특히 포스포네이트계 난연제를 첨가하여 RIB 강도, 외관 및 열안정성이 우수한 발명의 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) (a_1) 고무부분을 제외하고 아크릴로니트릴 함량이 18~50 중량인 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지 20~100 중량 및 (a_2) 아크릴로니트릴 함량이 18~50 중량인 스티렌 함유 공중합체 수지 0~80 중량로 이루어지는 고무변성 스티렌계 수지 40~95 중량부;

(B) 폴리페닐렌에테르계 수지 5~60 중량부;

(C) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 아크릴로니트릴 함량이 5~18 중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 2~30 중량부;

(D) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지 5~50 중량부;

(E) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 인산에스테르 화합물 5~30 중량부; 및

(F) 상기 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 포스포네이트계 화합물 0.01~20 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(a_1)의 성분 중 고무의 함량은 상기 그래프트 공중합체 수지에 대하여 10~60 중량인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 3.

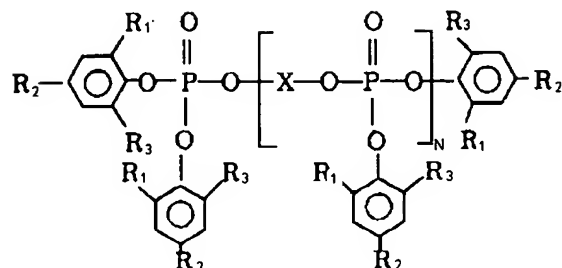
제1항에 있어서, 상기 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(a_1)는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산 및 N-치환말레이미드 중에서 선택된 단량체를 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지에 대하여 40 중량이하로 부가하여 제조되고, 그리고 상기 스티렌 함유 공중합체 수지(a_2)는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 중에서 선택된 단량체를 스티렌 함유 공중합체 수지에 대하여 40 중량이하로 부가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(C)는 메타크릴레이트 또는 페닐말레이미드가 추가로 공중합되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 인산에스테르 화합물(E)은 하기 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:



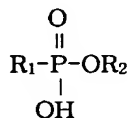
상기 식에서 R_1 , R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 수소 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이고; X 는 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 또는 비스페놀-S의 디알콜로부터 유도된 것이고; 그리고 N 값의 범위는 $0 \sim 4$ 임.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 인산에스테르계 화합물(E)은 상기 N 의 값이 서로 다른 최소한 두 종 이상의 인산에스테르계 화합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트계 화합물(F)은 하기 구조식 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 $C_4 \sim C_{12}$ 의 알킬기 또는 아릴기임.

청구항 8.

제1항에 있어서, 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료 및/또는 염료가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.